

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001004577  
PUBLICATION DATE : 12-01-01

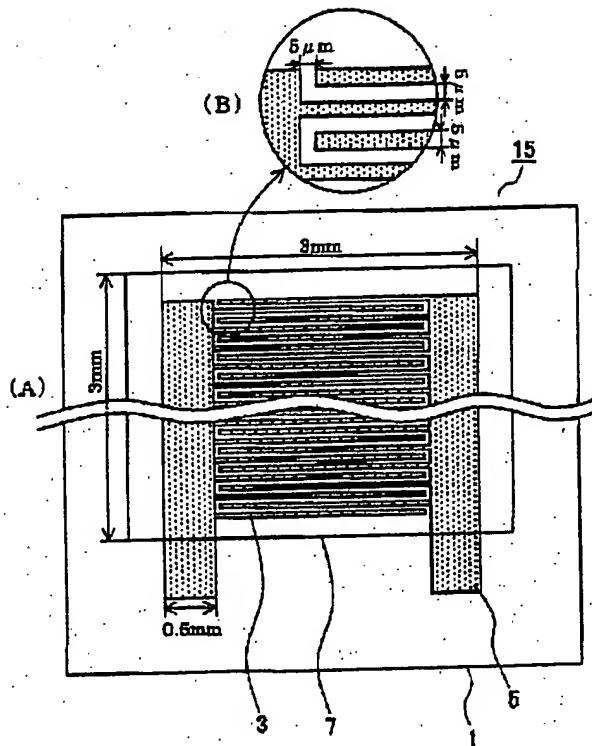
APPLICATION DATE : 23-06-99  
APPLICATION NUMBER : 11176577

APPLICANT : SHIMADZU CORP;

INVENTOR : KITA JUNICHI;

INT.CL. : G01N 27/12

**TITLE** : GAS SENSOR



**ABSTRACT :** PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain various gas sensors whose gas response characteristics are different.

**SOLUTION:** Two gold electrodes 3 are formed to be in a comb shape on a glass substrate 1. A sensitive film 7 which is composed mainly of a conductive polymer is formed on the surface of the gold electrodes 3 so as to cover the gold electrodes 3 wholly. The conductive polymer which constitutes the sensitive film 7 is poly(3-hexylthiophene), and a UV thermosetting resin coexists. When this gas sensor is formed by using a sensitive film composed mainly of a conductive polymer of the same composition, the gas sensor whose gas response characteristic is different from a gas sensor in which a sensitive film is formed without adding the UV thermosetting resin is obtained as long as the sensitive film is formed by adding the UV thermosetting resin.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-4577

(P2001-4577A)

(43) 公開日 平成13年1月12日 (2001.1.12)

(51) Int.Cl.  
G 0 1 N 27/12

識別記号

F I  
G 0 1 N 27/12

テマコード (参考)  
B 2 G 0 4 6

審査請求・未請求・請求項の数1 ○ L (全4頁)

(21) 出願番号 特願平11-176577

(22) 出願日 平成11年6月23日 (1999.6.23)

(71) 出願人 000001993

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(72) 発明者 青山 佳弘

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

株式会社島津製作所内

(72) 発明者 喜多 純一

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

株式会社島津製作所内

(74) 代理人 100085464

弁理士 野口 繁雄

F ターム (参考) 2G046 AA00 BA01 BA09 BB02 BC04

BC08 DD01 DD02 EA04 EB01

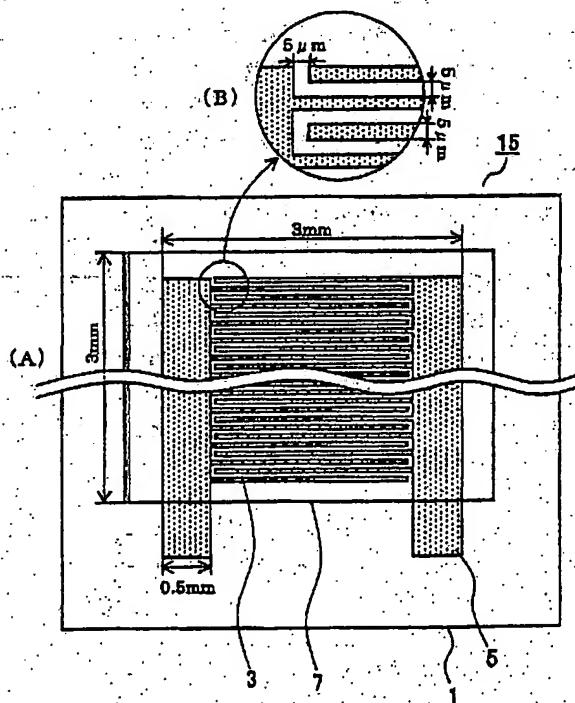
FA01 FC02

(54) 【発明の名称】 ガスセンサ

(57) 【要約】

【課題】 ガス応答特性の異なる種々のガスセンサを提供する。

【解決手段】 ガラス基板1上に2個の金電極3, 3が櫛形状に形成され、その金電極3, 3の上面には金電極3, 3全体を覆うように導電性高分子を主成分とする感応膜7が形成されている。感応膜7を構成する導電性高分子はポリ(3-ヘキシルチオフェン)であり、UV・熱硬化樹脂が共存している。同じ組成の導電性高分子を主成分とする感応膜を用いたガスセンサであっても、UV・熱硬化樹脂を添加して感応膜を形成したものは、UV・熱硬化樹脂を添加せずに感応膜を形成したものとはガス応答特性の異なるガスセンサになる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 絶縁基板上に形成した電極間に導電性高分子からなる感応膜を設け、その感応膜にガス中の測定対象成分が付着した際の電極間の電気的変化を測定するガスセンサにおいて、

前記感応膜は、前記導電性高分子と同導電性高分子の膨潤度に影響を与える物質とが共存したものであることを特徴とするガスセンサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、導電性高分子からなる感応膜を用いてガスを測定し、定性や定量を行なうガスセンサに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ガスセンサは、空気又は供給された試料ガス中に含まれるにおい物質が、センサの感応面に付着することにより生ずるセンサの物理化学的变化を電気的に測定するものにも使用される。ガスセンサとしては、酸化物半導体を用いたものが市販されている。また、酸化物半導体ガスセンサを複数個用いた人工電子鼻と呼ばれるガス測定装置も市販が始まっている。人工電子鼻は、「におい」を検知するシステムとして、食品や香料の品質検査、悪臭公害の定量基準、焦げ臭検知による火災警報機等への利用が試みられている。さらに高感度化して犬の鼻に匹敵するようになれば、人物の追跡、識別、認証や薬物の検査といった分野にも利用可能になる。

【0003】しかし、酸化物半導体を用いたガスセンサの測定対象は、感応面で酸化還元反応を起こす物質に限られる。また、センサ部が高温でないと動作しないため、その熱によって熱分解を受ける物質は測定対象にならない。さらに、分析にあたり、センサの温度が動作温度まで上昇し安定するまで待つ必要があり、繰返し測定に時間がかかるという問題もあり、センサの表面状態により経時変化があるという欠点もある。

【0004】酸化物半導体を用いたガスセンサに対し、ポリビロールやポリチオフェン等の導電性高分子からなる感応膜を用いたガスセンサは、室温で動作する。におい物質に含まれる各種成分の分子が感応面に付着すると、分子の直接的又は間接的な関与により導電性高分子の導電率が変化する。そこで、感応膜を挟んで設けた電極間の抵抗又はインピーダンスの変化を測定することにより、におい物質の検知を行なう。

【0005】このように、導電性高分子を用いたガスセンサでは、測定対象を熱分解させることなく検出できるので、汎用性が広がる。さらに、センサ部の温度を上昇させるための予備時間は必要がなくなる。さらに、導電性高分子の種類が豊富であり、におい物質と導電性高分子との相互作用による電気特性の変化の他に、導電性高分子に注入されたドーパントとにおい物質との相互作用

による電気特性の変化も生じるため、より多くの種類のにおい物質に対して感度を示すことが期待できる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】において識別装置を構成するためには、ガス応答特性の異なる複数のガスセンサが必要である。ガスセンサの多様性を広げるためには、ガスセンサの感応膜の種類を増やすことが一般的である。しかし、導電性高分子の種類は多くあるが、ガス応答性を持ち、かつ安定な導電性高分子は、ある程度限定される。また、新たな構造の導電性高分子の開発には膨大な時間や労力が必要である。そこで本発明は、ガス応答特性の異なる種々のガスセンサを提供することを目的とするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、絶縁基板上に形成した電極間に導電性高分子からなる感応膜を設け、その感応膜にガス中の測定対象成分が付着した際の電極間の電気的変化を測定するガスセンサであって、その感応膜は、導電性高分子と同導電性高分子の膨潤度に影響を与える物質（以下、膨潤度変更物質という）とが共存したものである。

【0008】導電性高分子のガス暴露による導電性の変化の機構の一つとして、測定対象成分による導電性高分子の膨潤が考えられる。ここでいう膨潤とは、導電性高分子の鎖の間隔が変化することをいう。導電性高分子の膨潤を抑制又は増長させるために、感応膜中に膨潤度変更物質を共存させることにより、同じ組成の導電性高分子を主成分とする感応膜であっても導電性高分子の膨潤度を変えることができる。すなわち、導電性高分子に膨潤度変更物質を共存させ、導電性高分子の周囲にその膨潤度変更物質のマトリックスを構築させることによって導電性高分子の膨潤を抑制したり、膨潤度変更物質として膨潤性の高い物質を共存させ、その物質の膨潤によって導電性高分子の膨潤を増長させることができる。つまり、感応膜に膨潤度変更物質を共存させることによつて、測定対象成分が感応膜に付着した際の導電性高分子の膨潤度を変化させることができ、ガス応答特性の異なるガスセンサを作成することができる。

## 【0009】

【実施例】まず、本発明を適用したガスセンサの一実施例であるガスセンサとそのガスセンサを用いたにおい測定装置を図1及び図2を参考して説明する。図1は本実施例のガスセンサ15の平面図であり、(A)は中間部を省略して全体を示したもの、(B)は金電極3の一部拡大図である。図2は、図1のガスセンサ15を用いたにおい測定装置の構成図である。

【0010】まず、図1により、本実施例のガスセンサ15の構成を説明する。絶縁体材料からなるガラス基板1上に、例えばリフトオフ法によって、2個の金電極3、3が3mm×3mmの領域に5μmスペースで梅花形

ガスセンサであってもガス応答特性の異なるガスセンサを作成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 一実施例のガスセンサ15の平面図であり、(A)は中間部を省略して全体を示したもの、(B)は金電極3の一部拡大図である。

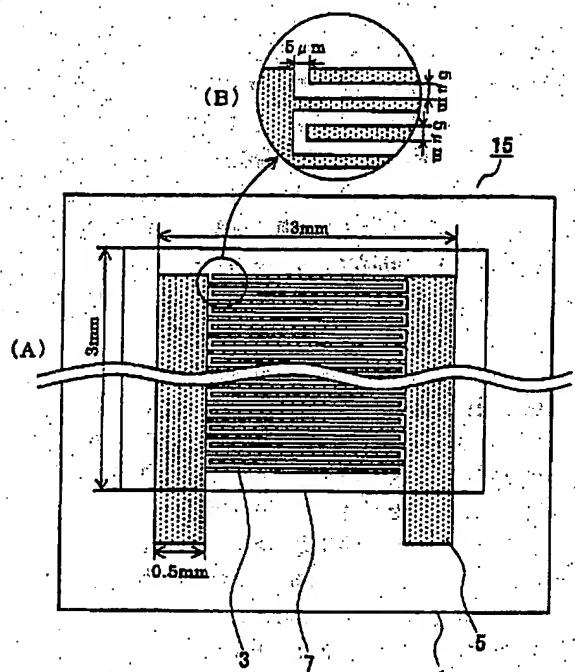
【図2】 ガスセンサ15を用いたにおい測定装置の構

成図である。

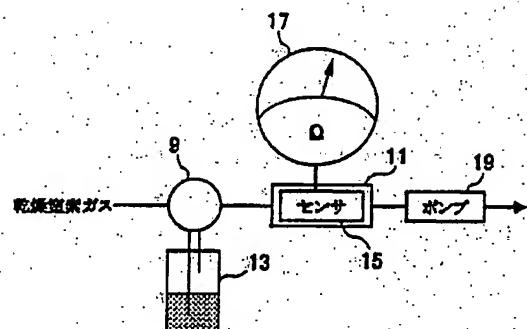
【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 3 金電極
- 5 端子
- 7 感応膜
- 15 ガスセンサ

【図1】



【図2】



状に形成されている。2個の金電極3, 3は同じ材料からなる0.5mm幅のそれぞれの端子5に接続されている。金電極3, 3の上面には金電極3, 3全体を覆うように導電性高分子に膨潤度変更物質を共存させた感応膜7が形成されている。感応膜7は対向する電極3, 3間に存在し、電極3, 3間の感応膜7の電気的特性が測定される。感応膜7を構成する導電性高分子はポリ(3-ヘキシルチオフェン)であり、共存する膨潤度変更物質としてUV・熱硬化樹脂(スリーポンド3042、スリーポンド社の製品)、ドーパントとして1,2タングストリル酸が導入されている。

【0011】次に、ガスセンサ15を用いたにおい測定装置を図2を用いて説明する。ポンベにより供給される乾燥窒素ガスの流路上にはバルブ9及びフローセル11が設けられ、ポンプ19の吸引によって乾燥窒素ガスが流路内に流通する。バルブ9にはにおい物質容器1,3に連なるガス流路が接続されており、バルブ9の操作により乾燥窒素ガス中に適宜量のにおい物質が混入されるようにしている。フローセル11内には図1のガスセンサ15が配置されており、センサ15には電極間の抵抗値を測定する抵抗計17が接続されている。

【0012】次に、図1及び図2に示すにおい測定装置の動作を説明する。バルブ9を操作してにおい物質容器1,3をガス流路に接続し、におい物質をバルブ9を介してフローセル11に送る。におい物質に含まれる各種成分の分子がセンサ15の感応膜7に付着すると、分子の直接的又は間接的な関与により感応膜7の導電率が変化する。そこで、抵抗計17によって2個の電極3, 3間の抵抗変化を測定することにより、におい物質の検知を行なう。

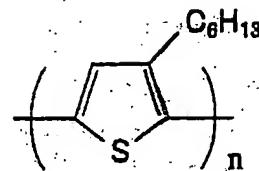
【0013】次に、本発明に係るガスセンサ15の製造方法を説明する。感応膜7を構成する導電性高分子としてポリ(3-ヘキシルチオフェン)を用い、共存させる膨潤度変更物質としてUV・熱硬化樹脂を用い、ドーパントとして1,2タングストリル酸を用いた。化学式1に、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)の構造式を示す。

【0014】

【化1】

感応膜処理	ガス応答率(%)				
	酢酸ブチル	酪酸	ブタノン	アタント	トリメチルアミン
樹脂未添加	1.13	0.26	0.15	0.15	0.59
樹脂添加	0.72	-0.28	-0.32	0.09	0.61

【0019】同じ組成の導電性高分子を主成分とする感応膜を用いたガスセンサであっても、UV・熱硬化樹脂を添加することによって、ガス応答特性の異なるガスセンサを得ることができる。



【0015】まず、UV・熱硬化樹脂を10% (v/v) の濃度でクロロホルムに溶かす。3-ヘキシルチオフェンを酸化重合法により重合し、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)を作成する。そのポリ(3-ヘキシルチオフェン)をモノマー換算濃度で0.1Mとなるように、上記クロロホルムに溶かす。その溶液を例えば回転数1500 rpm、時間110秒の条件で、金電極3が形成されたガラス基板1上にスピンドルコートして成膜する。

【0016】次に、成膜したUV・熱硬化樹脂を含むポリ(3-ヘキシルチオフェン)膜をガラス基板1及び金電極3とともに、1,2タングストリル酸を1.0 mMの濃度で含むニトロメタン溶液中に60分間浸せきして、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)膜に1,2タングストリル酸をドーパントとして導入する。そのポリ(3-ヘキシルチオフェン)膜にUVランプを5分間照射してUV・熱硬化樹脂を硬化させ、感応膜7を形成する。このようにして、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)とUV・熱硬化樹脂とが共存し、1,2タングストリル酸が導入された感応膜7を有するガスセンサ15を形成する。

【0017】表1は、UV・熱硬化樹脂を添加して、又は添加せずに形成したガスセンサのにおい物質に対するガス応答率をそれぞれ示した表である。におい物質として、乾燥窒素ガスで希釈された酢酸ブチル、酪酸、ブタノン、ブタンチオール又はトリメチルアミンのガスを用いた。測定は、図2のにおい測定装置を用い、乾燥窒素ガスを200ミリリットル/分の流速でフローセル11を10秒間通過させた後、におい物質と同じ流速でフローセル11に5秒間通過させて行なった。抵抗値は抵抗計17により測定した。応答率は、応答率(%) = (抵抗値の変化/変化前の抵抗値) × 100で表される。

【0018】

【表1】

【0020】

【発明の効果】本発明によるガスセンサでは、感応膜は、導電性高分子に膨潤度変更物質を共存させたので、同じ組成の導電性高分子を主成分とする感応膜を用いた